

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-145715

⑬ Int. Cl.⁴

H 01 G 9/02

識別記号

庁内整理番号

B-7924-5E

⑭ 公開 昭和62年(1987)6月29日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 電解コンデンサ用電解液

⑯ 特 願 昭60-286982

⑰ 出 願 昭60(1985)12月20日

⑱ 発 明 者 森 彰 一 郎 茨城県稲敷郡阿見町中央8-3-1 三菱油化株式会社中央研究所内

⑲ 発 明 者 宇 恵 誠 茨城県稲敷郡阿見町中央8-3-1 三菱油化株式会社中央研究所内

⑳ 出 願 人 三菱油化株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

㉑ 代 理 人 弁理士 長谷 正久

明 細 書

1. 発明の名称

電解コンデンサ用電解液

2. 特許請求の範囲

- (1) 芳香族カルボン酸の四級アンモニウム塩を溶質として使用することを特徴とする電解コンデンサ用電解液。

3. 発明の詳細を説明

産業上の利用分野

本発明は、電解コンデンサ用電解液に関するものである。

本発明によれば、電導度の高い優れた電解コンデンサ用電解液(以下単に電解液と称することがある)が得られる。

従来の技術

電解コンデンサ用電解液としてエチレングリコール溶媒に、溶質として硼酸やアジピン酸のアンモニウム塩を溶解させたものがよく知られている。また、低温特性の優れた電解液としては、更に凝固点の低いN,N-ジメチルホルムアミドや

テトラヒドロフラン等の溶媒に、アジピン酸やマレイン酸のアンモニウム塩を溶解させたものが知られている。

発明が解決しようとする問題点

しかしながら、電解コンデンサの低インピーダンス化に伴い更に電導度の高い電解液が望まれており、特開昭59-78522号(特開昭59-78522)には、二塩基性カルボン酸 $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ ($4 \leq n \leq 8$)の四級アンモニウム塩を2~10重量%の水を含むアミド溶媒に溶解させた電導度の高い電解液が開示されているが、十分とはいえない。

問題点を解決するための手段

本発明者等は、電導度の更に高い新規な電解液を見い出すべく鋭意検討を行ない、芳香族カルボン酸の四級アンモニウム塩が、従来のアジピン酸等の直鎖の二塩基性カルボン酸の四級アンモニウム塩より高い電導度を示すことを見出し本発明を完成した。

即ち、本発明は芳香族カルボン酸の四級アンモニウム塩を溶質として使用することを特徴とする電解コンデンサ用電解液を提供するものである。

発明の効果

本発明で溶質として使用する芳香族カルボン酸の四級アンモニウム塩は溶媒に対する溶解性が良く、また高い電導度を示し、凝固点～沸点範囲の広い溶媒と併に用いることにより、使用温度範囲の広い優れた電解コンデンサ用電解液となる。

発明の具体的説明

本発明において用いられる芳香族カルボン酸の四級アンモニウム塩の芳香族カルボン酸とは下記一般式



(式中、X、YおよびZは水素原子又はアルキル基、水酸基、アルコキシ基、アミノ基、モノアルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、ニトロ基、及びカルボキシル基であつて互いに同一又は異つていてもよい。)で表わされる化合物である。

芳香族カルボン酸の総炭素数は7～30の範囲

- 3 -

芳香族多価カルボン酸を例示することができる。

四級アンモニウム塩としては、テトラエチルアンモニウム、テトラプロピルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム、メチルトリニチルアンモニウム等の脂肪族四級アンモニウム塩、N,N-ジメチルピロリジニウム、N,N-ジメチルピペリジニウム、N,N-ペンタメチレンピペリジニウム等の脂環式四級アンモニウム塩、およびN-エチルピリジニウム等の芳香族四級アンモニウム塩を例示することができる。

本発明の芳香族カルボン酸の四級アンモニウム塩を溶解させる溶媒としては、N-メチルホルムアミド、N-エチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N-エチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジエチルアセトアミド、N-メチルピロリジノン等のアミド溶媒、γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン、ε-バレロラクトン等のラクトン溶媒、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、

- 5 -

であるが、7～12が好ましい。

具体的には、安息香酸、トルイル酸、エチル安息香酸、プロピル安息香酸、イソプロピル安息香酸、ブチル安息香酸、イソブチル安息香酸、第二ブチル安息香酸、第三ブチル安息香酸、ヒドロキシ安息香酸、アニス酸、エトキシ安息香酸、プロポキシ安息香酸、イソプロポキシ安息香酸、ブトキシ安息香酸、イソブトキシ安息香酸、第二ブトキシ安息香酸、第三ブトキシ安息香酸、アミノ安息香酸、N-メチルアミノ安息香酸、N-エチルアミノ安息香酸、N-プロピルアミノ安息香酸、N-イソプロピルアミノ安息香酸、N-ブチルアミノ安息香酸、N-イソブチルアミノ安息香酸、N-第二ブチルアミノ安息香酸、N-第三ブチルアミノ安息香酸、N,N-ジメチルアミノ安息香酸、N,N-ジエチルアミノ安息香酸、ニトロ安息香酸、レゾルシン酸等の芳香族モノカルボン酸(o,m,p-各異性体を含む)および、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ニトロフタル酸、トリメリット酸、ヘミメリット酸、ピロメリット酸等の芳

- 4 -

ブチレンカーボネート等のカーボネート溶媒、エチレングリコール、グリセリン、メチルセロソルブ等のアルコール溶媒、3-メトキシプロピオニトリル等のニトリル溶媒、およびトリメチルホスフェート等の磷酸エステル溶媒の単独あるいは混合溶媒を例示することができる。これらの中でもγ-ブチロラクトンを主体とする溶媒が、毒性が低く、電解コンデンサの封孔剤のアタックやハロゲンの混入が少ない等のことから特に好ましい。

上記溶媒に対する芳香族カルボン酸の四級アンモニウム塩の溶解量は飽和濃度以下、好ましくは5～40重量%の範囲である。また、上記電解液中の溶解塩は中性塩である必要はなく酸性塩でも良い。

芳香族カルボン酸の四級アンモニウム塩は、例えば、芳香族カルボン酸を水酸化第四アンモニウム水溶液中で中和した後、水を減圧留去し、得られた生成物をメタノールより再結晶し、真空乾燥して得られるが、本発明の電解液は、溶媒に芳香族カルボン酸と水酸化第四アンモニウム水溶液を加

- 6 -

え、溶解後脱水して調整することもできる。

本発明の電解液は、本質的には、芳香族カルボン酸の四級アンモニウム塩と溶媒よりなるが、電蝕防止、漏れ電流の低減、水素ガス吸収等の目的で種々の助溶質、例えば、磷酸誘導体、ニトロベンゼン誘導体等を添加することができる。本発明で使用される溶媒は、実質的に無水の状態で使用可能であるが、電導度の向上、化定性改善等の目的で1~10重量%の水を添加することもできる。

実験例

以下に実施例、比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。

実施例 1

γ -ブチロラクトン溶媒に20重量%の安息香酸のテトラエチルアンモニウム塩を溶解させて電解液を得た。この電解液の25℃における電導度は 8.4 mS/cm であり、+、-一組のアルミニウム平滑箔に 2 mA/cm^2 の定電流印加時の火花発生電圧は133Vであつた。

実施例 2~4

- 7 -

アジピン酸のモノテトラエチルアンモニウム塩20重量%をN,N-ジメチルホルムアミド(比較例2)、3-メトキシプロピオニトリル(比較例3)、トリメチルホスフエート(比較例4)溶媒に溶解させて電解液を得た。その電解液の電導度および火花発生電圧を第1表に示した。

比較例 5

実施例1において、安息香酸のテトラエチルアンモニウム塩の代わりに、安息香酸のトリエチルアンモニウム塩を使用した電解液の電導度は 0.8 mS/cm であつた。

実施例 8~13

実施例1において、安息香酸塩の代わりにサリチル酸(実施例8)、p-ニトロ安息香酸(実施例9)、o-ニトロ安息香酸(実施例10)、o-トルイル酸(実施例11)、o-アニス酸(実施例12)、 γ -レゾルシン酸(実施例13)のテトラエチルアンモニウム塩を使用した電解液の電導度を測定した。その結果を第2表に示した。

なお、第1表、第2表では次の略号を使用した。

- 9 -

実施例1において、安息香酸のテトラエチルアンモニウム塩の代わりに、フタル酸のモノテトラエチルアンモニウム塩(実施例2)、トリメリツト酸のモノテトラエチルアンモニウム塩(実施例3)、ピロメリツト酸のジテトラエチルアンモニウム塩(実施例4)を使用した電解液の電導度および火花発生電圧を測定した。その結果を第1表に示した。

実施例 5~7

実施例1において、 γ -ブチロラクトンの代わりに、N,N-ジメチルホルムアミド(実施例5)、3-メトキシプロピオニトリル(実施例6)、トリメチルホスフエート(実施例7)を使用した電解液の電導度を測定した。結果を第1表に示した。

比較例 1

実施例1において、安息香酸のテトラエチルアンモニウム塩の代わりに、アジピン酸のモノテトラエチルアンモニウム塩を使用した電解液の電導度および火花発生電圧を第1表に示した。

比較例 2~4

- 8 -

GBL : γ -ブチロラクトン

DMP : N,N-ジメチルホルムアミド

MPN : 3-メトキシプロピオニトリル

TMP : トリメチルホスフエート

(以下余白)

- 10 -

第 1 表

	溶媒	溶質 (20wt%)	電導度 (25℃) [mS/cm]	火花電圧 [V]
実施例 1	GBL	安息香酸テトラ エチルアンモニウム	8.4	133
" 2	GBL	フタル酸モノテトラ エチルアンモニウム	10.1	90
" 3	GBL	トリメリット酸モノ テトラエチルアンモニウム	5.9	105
" 4	GBL	ピロメリット酸ジテトラ エチルアンモニウム	8.1	86
" 5	DMF	安息香酸テトラ エチルアンモニウム	11.6	—
" 6	MPN	"	9.0	—
" 7	TMP	"	4.3	—
比較例 1	GBL	アジピン酸モノ テトラエチルアンモニウム	5.3	114
" 2	DMF	アジピン酸モノ テトラエチルアンモニウム	8.7	—
" 3	MPN	"	6.1	107
" 4	TMP	"	3.6	143
" 5	GBL	安息香酸トリ エチルアンモニウム	0.8	—

-11-

第 2 表

	溶媒	溶質 (20wt%)	電導度 (25℃) [mS/cm]
実施例 8	GBL	サリチル酸テトラ エチルアンモニウム	10.1
" 9	GBL	p-ニトロ安息香酸 テトラエチルアンモニウム	7.5
" 10	GBL	o-ニトロ安息香酸 テトラエチルアンモニウム	7.3
" 11	GBL	o-トルイル酸 テトラエチルアンモニウム	7.6
" 12	GBL	o-アニス酸 テトラエチルアンモニウム	6.1
" 13	GBL	p-ベンゾイル酸 テトラエチルアンモニウム	11.2

特許代理人 三菱油化株式会社

代理人 弁理士 古 川 秀 利

代理人 弁理士 長 谷 正 久

-12-